



Espacenet

Bibliographic data: JP 2000178879 (A)

GLASS FIBER

Publication date: 2000-06-27
Inventor(s): IMAI KATSUHIKO; NISHIBORI SHINJI +
Applicant(s): NIPPON ELECTRIC GLASS CO +
Classification:
 - **International:** C03C13/02; C03C25/10; C03C25/36; D06M13/02; D06M13/325; D06M13/50; D06M13/503; D06M13/507; D06M13/51; D06M13/513; D06M15/55; (IPC1-7): C03C13/02; C03C25/10; D06M13/50; D06M15/55
 - **European:** C03C25/36
Application number: JP19980355778 19981215
Priority number(s): JP19980355778 19981215

Abstract of JP 2000178879 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain AR glass fiber excellent in impregnating property of FRP to a matrix resin.
SOLUTION: This glass fiber comprises ≥ 14 wt.% ZrO_2 and ≥ 10 wt.% alkali metal oxide and the surface is treated by a sizing agent and the sizing agent contains an epoxy resin or epoxy resin emulsion having ≤ 2 epoxy groups in one molecule, being liquid at 0-40 deg.C and not forming any film even when heat-treated.

Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database 5.7.22; 92p

(19)日本特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-178879

(P2000-178879A)

(43)公開日 平成12年6月27日(2000.6.27)

(51)Int. Cl. ⁷	識別番号	F I	テコード(参考)
D 0 6 M 15/55		D 0 6 M 15/55	4 G 0 6 0
C 0 3 C 13/02		C 0 3 C 13/02	4 G 0 6 2
25/10		25/02	N 4 L 0 3 3
D 0 6 M 13/50		D 0 6 M 13/50	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-355778

(22)出願日 平成10年12月15日(1998.12.15)

(71)出願人 00023243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72)発明者 今井 克彦

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電

気硝子株式会社内

(72)発明者 西堀 真治

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電

気硝子株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガラス繊維

(57)【要約】

【課題】 FRPのマトリックス樹脂への含浸性に優れたARガラス繊維を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明のガラス繊維は、 ZrO_2 を14重量%以上、アルカリ金属酸化物を10重量%以上含有し、その表面がサイジング剤によって処理されてなるガラス繊維であって、該サイジング剤が、一分子中にエポキシ基を2個以下含有し、0〜40℃の温度範囲において液状であり、熱処理してもフィルム化しないエポキシ樹脂又はエポキシ樹脂エマルジョンを含むことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ZrO_2 を14重量%以上、アルカリ金属酸化物を10重量%以上含有し、その表面がサイジング剤によって処理されてなるガラス繊維であって、該サイジング剤が、一分子中にエポキシ基を2個以下含有し、0～40℃の温度範囲において液状であり、熱処理してもフィルム化しないエポキシ樹脂又はエポキシ樹脂エマルジョンを含むことを特徴とするガラス繊維。

【請求項2】 サイジング剤が、固形分表示で、アミノシランカップリング剤を0.01～0.5重量%、アクリルシランカップリング剤を0.01～1.0重量%、ポリアミン系滑剤を0～0.5重量%、パラフィンワックス系滑剤を0～0.5重量%含有してなることを特徴とする請求項1記載のガラス繊維。

【請求項3】 樹脂の強化材として用いられることを特徴とする請求項1、2記載のガラス繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガラス繊維に関し、特にアルカリ性物質に曝される用途のFRPの補強材として好適なガラス繊維に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、繊維強化樹脂（FRP）の補強材として、 SiO_2 を約55重量%、 CaO を約21.5重量%、 Al_2O_3 を約14重量%、 B_2O_3 を約7.5重量%、 Na_2O を約0.3重量%、 K_2O を約0.2重量%、 MgO を約1.0重量%、 TiO_2 を約0.5重量%含有するEガラス繊維が広く用いられているが、Eガラス繊維は、耐アルカリ性が不十分であるため、下水管や浄化槽に使用されるFRPの補強材として用いると、浸食されやすいという問題がある。

【0003】すなわち下水管や浄化槽に使用されるFRPは、不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂などをEガラス繊維で強化したものであり、これらは地中でコンクリートやモルタルを使用し施工されるが、長期間に亘って地中に埋設されている間に、コンクリートやモルタルに水が浸透すると、これらからアルカリ性物質が溶出し、この溶出したアルカリ性物質によってEガラス繊維が劣化することになる。

【0004】ところで耐アルカリ性に優れたガラス繊維としては、 ZrO_2 を14重量%以上含有するARガラス繊維が知られており、上記した下水管や浄化槽の補強材としてARガラス繊維を使用すれば、Eガラス繊維よりもアルカリ性物質による浸食を抑制することができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ARガラス繊維の構成成分である ZrO_2 は、アルカリ性物質に対して非常に強く、これを多量に（具体的に14重量%以上）含有することによって、ガラス繊維の耐アルカリ性を向かせ

ている。

【0006】しかしながら ZrO_2 は、ガラス化する際、非常に溶融し難いため、融剤としてアルカリ金属酸化物を多量に（具体的には10重量%以上）含有させることによって、ガラスの溶解性を向上している。ところがアルカリ金属酸化物を多量に含むガラスは、その周りに水のような媒体が存在すると、アルカリ成分が多量に溶出するという特性を有している。

【0007】ところでガラス繊維は、紡糸された直後に、サイジング剤で表面処理されるが、一般にEガラス繊維のサイジング剤の材料としては、FRPのマトリックス樹脂との含浸性が良く、耐熱性、耐酸性、耐アルカリ性に優れたエポキシ樹脂が主に用いられている。

【0008】通常、この種のエポキシ樹脂としては、ノボラックタイプのエポキシ樹脂が使用されているが、ノボラックタイプのエポキシ樹脂は、反応性の高い基を有するため、アルカリ成分を多量に含有するARガラス繊維のサイジング剤として使用すると、エポキシ樹脂が、ガラス中のアルカリ成分と反応してガラス繊維表面に強靱なフィルムが形成され、ガラス繊維を加工することが困難となる。

【0009】このような事情から、ARガラス繊維のサイジング剤の材料としては、安定な酢酸ビニル樹脂やアクリル樹脂が使用されているが、これをFRPの補強材として用いると、FRPのマトリックス樹脂への含浸性が悪く、十分な補強効果が得られないという問題がある。

【0010】本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、FRPのマトリックス樹脂への含浸性に優れたARガラス繊維を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成すべく種々の実験を繰り返した結果、ARガラスの表面を、特定のビスフェノールAタイプエポキシ樹脂又はエポキシ樹脂エマルジョンを含有するサイジング剤によって処理すると、ガラス繊維表面に強靱なフィルムが形成されることがないことを見だし、本発明を提案するに至った。

【0012】すなわち本発明のガラス繊維は、 ZrO_2 を14重量%以上、アルカリ金属酸化物を10重量%以上含有し、その表面がサイジング剤によって処理されてなるガラス繊維であって、該サイジング剤が、一分子中にエポキシ基を2個以下含有し、0～40℃の温度範囲において液状であり、熱処理してもフィルム化しないエポキシ樹脂又はエポキシ樹脂エマルジョンを含むことを特徴とする。

【0013】

【作用】本発明のガラス繊維は、 ZrO_2 を14重量%以上含有するため、耐アルカリ性に優れており、これをFRPの補強材として使用し、このFRPにアルカリ性

物質が浸透しても、ガラス繊維が侵食されにくい。従ってアルカリ性物質によって、ガラス繊維と樹脂との界面における接着力が低下したり、ガラス繊維の引張強度が低下するのを防止でき、幅広い環境下でも、補強効果を維持することができる。

【0014】また最近、下水の酸性化傾向が強まっており、下水中の酸性物質が下水管や浄化槽に浸透しやすくなっている。従ってこれらの用途のFRPには耐アルカリ性及び耐酸性も要求されるため、耐アルカリ性及び耐酸性に優れたガラス繊維を使用することが望ましい。

【0015】本発明において使用可能な耐酸性及び耐アルカリ性に優れたガラス繊維の具体的組成は、重量％で、 SiO_2 54～65％、 ZrO_2 14～25％、 Li_2O 0～5％、 Na_2O 10～17％、 K_2O 0～8％、 RO (ただし、 R は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn を表す) 0～10％、 TiO_2 0～7％、 Al_2O_3 0～2％であり、より好ましくは、重量％で、 SiO_2 57～64％、 ZrO_2 19～24％、 Li_2O 0.5～3％、 Na_2O 11～15％、 K_2O 1～5％、 RO (ただし、 R は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn を表す) TiO_2 0.5～5％、 Al_2O_3 0～1％である。

【0016】また本発明のガラス繊維は、 ZrO_2 による溶融性の低下をアルカリ金属酸化物を10重量％以上含有することによって補っているが、その表面に塗布されるサイジング剤が、一分子中にエポキシ基を2個以下含有し、0～40℃の温度範囲において液状であり、熱処理してもフィルム化しないエポキシ樹脂又はエポキシ樹脂エマルジョンを含むため、本来、エポキシ樹脂が有する耐熱性、耐酸性、耐アルカリ性を維持しながらも、ガラス中のアルカリ成分と反応し難く、強靱なフィルムが形成されることがない。その結果、加工性が良好で、FRPのマトリックス樹脂に含浸しやすいガラス繊維が得られる。

【0017】このようにしたエポキシ樹脂又はエポキシ樹脂エマルジョンのサイジング剤中の含有量としては、固形分換算で、3～13重量％が適当である。

【0018】本発明においては、サイジング剤中にアミノシランカップリング剤を0.01重量％以上含有させると、不飽和ポリエステルやビニルエステルなどの樹脂とガラス繊維の濡れ性が向上するため好ましい。ただしアミノシランカップリング剤が0.5重量％より多くなっても、その効果に変化がない。アミノシランカップリング剤の望ましい含有量は、0.01～0.2重量％である。

【0019】またサイジング剤中にアクリルシランカップリング剤を0.01重量％以上含有させると、不飽和ポリエステルやビニルエステルなどの樹脂の含浸性がより向上するため好ましい。つまり不飽和ポリエステル樹

脂やビニルエステル樹脂は、スチレンを媒体としているが、アクリルシランはスチレンとの親和性が良いためである。ただしアクリルシランカップリング剤が1.0重量％より多くなっても、その効果に変化がない。アクリルシランカップリング剤の望ましい含有量は、0.05～0.7重量％である。

【0020】本発明のガラス繊維は、生産性を考慮すると、DWR (ダイレクトワインディング) の形態とすることが望ましい。DWRは、溶融ガラスを白金製プッシングの底部に設けられた多数のノズルから引き出してガラス繊維 (ガラスフィラメント) とした後、直ちにアブリケートと呼ばれる塗布器を用いてサイジング剤を塗布し、これらのガラス繊維の数百本から数千本を集束して巻き取ってから乾燥することによって製造される。

【0021】このようにDWRは、多数本のガラス繊維が集束した形態を有するため、これを解舒する際の解舒性を向上させることは、FRPの成形性を向上する上で非常に重要とされている。

【0022】そこでサイジング剤中に、ポリアルキルポリアミンアルキルアミド誘導体などのポリアミン系滑性剤を含有させると、ガラス繊維の解舒性を向上させることができるため好ましいが、これを多量に含有させると、ガラス繊維に粘性を与え、ガムアップが発生しやすくなるため好ましくない。ガムアップとは、ガラス繊維表面に付着したサイジング剤が、FRP成形工程で用いられる各種治具の接触部に摩擦により付着したものであり、これが肥大化すると、ガラス繊維の切断の原因となるため好ましくない。ポリアミン系滑性剤の望ましい含有量は、固形分換算で0.01～0.5重量％ (より望ましくは0.01～0.3重量％) である。

【0023】またDWRから解舒されたガラス繊維は、各種FRP成形装置のガイドを通して使用されるが、ガラス繊維がガイドを通る際に摩擦が生じ、ケバ立つことがある。この際の摩擦抵抗を低下させるためには、ガラス繊維に滑性を付与することが必要となる。

【0024】そこでサイジング剤中にパラフィンワックスを含有させると、ガラス繊維の表面の滑性を向上させることができるため好ましいが、これを多量に含有させると、ガラス繊維に粘性を与え、ガムアップが発生しやすくなるため好ましくない。パラフィンワックスの望ましい含有量は、固形分換算で0.01～0.5重量％ (より望ましくは、0.03～0.3重量％) である。

【0025】従って本発明で用いるサイジング剤としては、固形分換算で、アミノシランカップリング剤を0.01～0.5重量％ (好ましくは0.01～0.2重量％)、アクリルシランカップリング剤を0.01～1.0重量％ (好ましくは0.05～0.7重量％)、ポリアミン系滑性剤を0.05重量％ (好ましくは0.01～0.5重量％、より好ましくは0.01～0.3重

量%)、パラフィンワックス系滑性剤を0~0.5重量% (好ましくは0.01~0.5重量%、より好ましくは0.03~0.3重量%) 含有するものが適している。

【0026】

【実施例】以下、本発明のガラス繊維を実施例に基づい

て詳細に説明する。

【0027】表1、2は、本発明のガラス繊維(試料No. 1~5)と比較例のガラス繊維(試料No. 6~9)を示すものである。

【0028】

【表1】

試験No.	1	2	3	4	5
コバシ樹脂エマルジョンA	40	90	70	120	60
コバシ樹脂エマルジョンB	—	—	—	—	—
コバシ樹脂エマルジョンC	—	—	—	—	—
滑性剤エマルジョン	—	—	—	—	—
γ-アミノプロピルトリメトキシシリラン	0.03	0.05	0.2	0.18	0.18
γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシリラン	0.2	0.7	0.4	0.5	0.7
ポリカルボキシメチルセルロース	0.05	0.18	0.06	0.04	0.25
パラフィンワックス	0.07	0.1	0.08	0.1	0.19
FRPマトリックス	4分	2分	1分	2分	1分
硬化後の収縮率		30秒	30秒		
硬化後の重量 (mg)	103	52	72	40	20
H ₂ SO ₄ 溶解後の重量	72g	同左	同左	同左	同左
FRPロッドの破断状況	破断				
NaOH溶解後の重量	170g	同左	同左	同左	同左
FRPロッドの破断状況	破断				

【0029】

【表2】

試料No.	6	7	8	9
エポキシ樹脂エマルジョンA	—	—	—	60
エポキシ樹脂エマルジョンB	60	—	—	—
エポキシ樹脂エマルジョンC	—	60	—	—
消泡剤エマルジョン	—	—	60	—
アークバグデ 神田キカ	001	001	001	018
アークバグデ 神田キカ	001	003	002	07
ボリバグデ 神田キカ	001	003	001	095
パラフィンワックス	002	003	002	019
FRPマトリックス	9分	15分	13分	1分
樹脂への含浸時間		2分		
しごきケバ量 (mg)	130	252	252	13
H ₂ SO ₄ 溶液浸漬後の	001	001	001	001
FRPロッドの破損状況	破	破	破	破
NaOH溶液浸漬後の	001	001	001	001
FRPロッドの破損状況	破	破	破	破

【0030】表中のガラス繊維は、次のようにして作製した。

【0031】まずガラス繊維として、ARガラス繊維 (ZrO₂ 19.5重量%、Na₂O 12.3重量%、K₂O 2.6重量%、Li₂O 1.5重量%、SiO₂ 61.0重量%、CaO 0.5重量%、TiO₂ 2.6重量%) と、Eガラス繊維 (SiO₂ 55.0重量%、Na₂O 0.3重量%、K₂O 0.2重量%、MgO 1.0重量%、CaO 21.5重量%、TiO₂ 0.5重量%、Al₂O₃ 14.0重量%、B₂O₃ 7.5重量%) を準備した。

【0032】またサイジング剤に含有するエポキシ樹脂エマルジョンAとして、0～40℃の温度範囲において液状であり、熱処理してもフィルム化しないビスフェノールAタイプエポキシ樹脂エマルジョン (数品紡績株式会社製エポバグR105) を準備し、またエポキシ樹脂エマルジョンBとして、0～40℃の温度範囲において

液状であるが、熱処理するとフィルム化するビスフェノールAタイプエポキシ樹脂エマルジョン (日本エスエヌジー株式会社製HC-16) を準備し、さらにエポキシ樹脂エマルジョンCとして、ノボラックタイプエポキシ樹脂エマルジョン (日本エスエヌジー株式会社製HC-32) を準備した。

【0033】次いでARガラス繊維の表面に、No. 1～8のサイジング剤を強熱減量が0.7重量%となるように調整して塗布し、またEガラス繊維の表面に、No. 9のサイジング剤を強熱減量が0.07重量%となるように調整して塗布した後、各ガラス繊維を2000本集束し、DWRの形態に巻き取った。これらのガラス繊維の直径は、16μmであるため、番手が1100テックスのDWRが得られた。尚、サイジング剤の成分量は、固形分換算 (重量%) で示している。

【0034】こうして得られたDWRを130℃、10時間の条件で乾燥し、これらのDWRの最内、外層の500gのガラス繊維を除去してから、各ガラス繊維のFRPマトリックス樹脂への含浸時間と、しごきケバの評価を行った。また各ガラス繊維を用いてFRPロッドを作製し、このFRPロッドをH₂SO₄溶液とNaOH溶液に所定時間浸漬した後の破損状況を調べた。

【0035】表から明らかなように、実施例であるNo. 1～5の各試料は、FRPマトリックス樹脂への含浸時間が短く、しごきケバの量が少なかった。またこれらの試料を補強材として用いたFRPロッドをH₂SO₄溶液とNaOH溶液に浸漬した後も破損せず、これらのガラス繊維が、耐酸性と耐アルカリ性に優れていることが理解できた。

【0036】それに対し、比較例であるNo. 6～8の各試料は、FRPマトリックス樹脂への含浸時間が長く、含浸性に劣っていた。またNo. 6と8の試料は、しごきケバの量が多く、No. 7の試料は、しごきケバ試験によって糸切れを起こした。またNo. 6と8の試料は、ガラス繊維の樹脂への含浸性が悪いため、FRPロッドをH₂SO₄溶液とNaOH溶液に浸漬した後、ガラス繊維と樹脂の界面で剥離が起こり、最終的に破損してしまった。No. 7の試料は、ガラス繊維の樹脂への含浸性が非常に悪いため、FRPロッドをアーチ形にしなければ折れてしまった。

【0037】また比較例であるNo. 9の試料は、樹脂への含浸時間が短く、しごきケバの量も少なかったが、FRPロッドをH₂SO₄溶液とNaOH溶液に浸漬すると、短時間で破損し、実施例の各試料に比べると耐酸性と耐アルカリ性に劣っていた。

【0038】尚、表中の含浸性は、上記したDWRから解紮した1100テックスのガラス繊維を3本束ねて3300テックスとした後、イソ系ポリエーテル樹脂 (日本触媒株式会社製エポバグN-350L) を塗布し、ガラス繊維が樹脂に完全に含浸するまでの時間を測定し

たものである。

【0039】またしごきケバ量は、しごきケバ評価装置を使用して発生するケバの量を測定したものである。因みに、しごきケバ評価装置とは、DWRとワインダーとの間に40mmの間隔で2つのガイドが平行に設置され、その中間点から高さ250mmの位置に鉄製のバーが設置された装置のことであり、DWRから解舒された1100テックスのガラス繊維を、1つ目のガイドに通過させ、さらにバー上を通過させてから、2つ目のガイドに通過させて、300m/分の速さで3150m巻き取り、この時、ガラス繊維がしごかれて発生するケバの量を測定した。

【0040】さらに H_2SO_4 溶液とNaOH溶液浸漬によるFRPロッドの破損状況は、次のようにして評価した。まず上記した1100テックスのDWRからガラス繊維を解舒し、これを20本束集し、イソ系ポリエステル樹脂（日本触媒株式会社製エポラックN-350L）を塗布して引き抜き成形を行った後、120℃で1時間の熱処理を行うことにより、直径5mmのFRPロッド

を作製した。このFRPロッドのガラス繊維の含有率は、65重量%とした。次いでこのFRPロッドを550mmの長さで切断し、その両端を木綿糸で結ぶことにより、歪みが3%となるようにアーチ形に湾曲させた。そしてこれらのアーチ形試料の湾曲部の最下部に位置する長さ約100mmの部分を、30℃、20重量%硫酸（ H_2SO_4 ）溶液に浸漬し、また同様のアーチ形試料の湾曲部の最下部の約100mmを60℃、20重量%水酸化ナトリウム（NaOH）溶液に浸漬し、各試料が折れるまでの時間を測定したものである。

【0041】

【発明の効果】以上のように本発明のガラス繊維は、優れた耐アルカリ性を有し、またガラス中のアルカリ成分とサイジング剤中のエポキシ樹脂とが反応して繊維表面に強靱なフィルムが形成されることがなく、FRPのマトリックス樹脂との含浸性に優れているため、特にアルカリ物質に曝される下水管や浄化槽として使用されるFRPの補強材として好適である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G060 BC01 BC02 BD05 BD15 CB23
CB32 CB36

4G062 AA05 BB01 DA06 DB01 DB02
DB03 DC01 DD01 DE01 DF01
EA01 EA02 EA03 EB04 EC01
EC02 EC03 ED01 ED02 ED03
EE01 EE02 EE03 EF01 EF02
EP03 EG01 EG02 EG03 FA01
FB01 FB02 FB03 FC04 FD01
FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01
FK01 FL01 GA01 GA10 GB01
GC01 GD01 GE01 HH01 HH03
HH05 HH07 HH09 HH11 HH13
HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03
JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03
KK05 KK07 KK10 MM01 MM15
NN33 NN34

AL033 AB01 AC15 BA45 BA94 BA96
CA49 CA57 DA06